

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11) 特許出願公告番号

特公平6-25196

(24) (44) 公告日 平成6年(1994)4月6日

(51) Int.Cl.
C 07 D 301/26
303/08

識別記号 勤内整理番号

F I

技術表示箇所

(21) 出願番号 特願平2-19803
 (22) 出願日 平成2年(1990)1月29日
 (65) 公開番号 特開平3-223267
 (43) 公開日 平成3年(1991)10月2日

(71) 出願人 99999999
 ダイソーブル株式会社
 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号
 (72) 発明者 大須賀 正就
 大阪府豊中市東泉丘2-5-1 桃山台ハイツ406
 (72) 発明者 中田 哲也
 兵庫県尼崎市大島2丁目35-2
 (72) 発明者 武田 静雄
 愛媛県松山市高岡町783-50
 (72) 発明者 山本 良一
 兵庫県宝塚市伊予志3丁目14番28-112号
 (72) 発明者 畑 彰
 兵庫県尼崎市常吉字三百田1-5
 (74) 代理人 弁理士 門多 透

審査官 松浦 新司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エピクロロヒドリンの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 2,3-ジクロロ-1-プロパノール及び／又は1,3-ジクロロ-2-プロパノールの1モル当量と1～1.2モル当量のアルカリ分を含有するアルカリ水溶液又はアルカリ懸濁液とを用いて脱塩化水素反応によりエピクロロヒドリンを製造するに際し、予め上記ジクロロプロパノールに0.05～0.4モル当量のアルカリ分を10～40℃で混合して一部脱塩化水素させた後、1.15～0.7モル当量のアルカリ分と共に反応蒸留塔に連続的に供給して残部を脱塩化水素させ、生成したエピクロロヒドリンを水蒸気にによりストリッピングして塔頂から抜き出すことを特徴とするエピクロロヒドリンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は2,3-ジクロロ-1-プロパノール及び／又は

1,3-ジクロロ-2-プロパノールをアルカリを用いて脱塩化水素してエピクロロヒドリンを製造する方法に関するものである。

【従来の技術】

エピクロロヒドリンはエポキシ樹脂や合成ゴムの原料、塩素化ゴムの安定剤、グリシジルエーテル類、グリシジルエステル類、グリセリン及びその誘導体、アミン付加物その他の中間体あるいは出発物質として多量に使用されている。

エピクロロヒドリンは、従来塩化アリルと塩素水との反応によって得られる2,3-ジクロロ-1-プロパノールと1,3-ジクロロ-2-プロパノールの混合物である3～5重量%程度の低濃度水溶液を水酸化カルシウムのようなアルカリの懸濁液とを混合し、階段式反応蒸留塔に供給して、脱塩化水素しつつ水蒸気でストリッピングさ

(1) 塔頂から生成した反応物を下部へ送り、下部へ出す方法で工業的に製造が行なわれ、この方法で得られるアルカリ水溶液は、塔頂上部の反応低濃度の水溶液と上部で得られるため、結晶液相の低下を有する解離の範囲内に保たれ、反応速度の低下は認められず、一方生成物の下部へ下り、タクシルの本体が不要となる。

水蒸気の摩擦値を用いて各反応塔の供給液の設計量に対する反応塔の重量の割合を島津機器の特開昭6-1413号で、其を使用する方法が提案されている(特開昭6-1413号の第1項)。一方右左端の上部の高濃度のタクロロプロバールを使用すると、前述の下部水溶液液を用いた場合と異て、塔頂上の反応速度が低下する。特開昭6-1413号によれば、アルカリ分を除いた供給液中のタクロロプロバール濃度が約0.3%の重量%の以下の高濃度のもののが最近入力流量を増すと、右左端のタクロロプロバールの水の着解率は塔頂液中に現れるので、塔頂の反応塔内で脱塩化水素反応が起り、塔頂中生成する塩にによる塩析効果で塔頂が低下する。また生成物であるタクロロプロバールのタクロロプロバールの分配比は1.0以上である。左左端アルカリ水中のタクロロプロバール濃度が低下され、見掛けの脱塩化水素速度が低下するものと推察される。

反応速度の低下に伴い、塔頂留出物中のタクロロプロバールが増加する。塔内の滞留時間さかんにすればタクロロプロバールの転化率は上昇するが、逆次反応による消費のために、タクロロプロバールの選択性が低下する。留出したタクロロプロバール本体で分離してリサイクルする、とも可能であるが、リサイクルすべき量が多いと蒸留塔での処理費が増え、設備費、エネルギーコスト共に増大し、損失量も増える等弊害が出て好ましくない。

これらの問題点を解決する方法としてアルカリ分の一部をジクロロプロパノールの供給位置より上部に供給する方法が提案されている(特開昭6-3-17874号)。この方法では生成したエピクロロヒドリンが水蒸気によりストリッピングされる過程で再びアルカリ分と接触する機会が増えるため、エピクロロヒドリンの閉環反応を防ぎながらストリッピングすることは、塔の設計及び安定操作条件の両面から大きな困難を伴う。

本出願人は先に、湖段式反応蒸留塔にジクロロプロパノールとアルカリ水溶液もしくはアルカリ懸濁液とを供給してエピクロロヒドリンを製造するに際し、分離器を用いて、塔頂留出物のジクロロプロパノールに富む部分を凝縮させて蒸留塔に還流させることにより、供給液中のジクロロプロパノールの濃度が高い場合でも、ジクロロプロパノールの高い転化率でエピクロロヒドリンを高収率で得ることができる方法を提案した(特願平1-281419)。しかしながら、上記のように、ジクロロプロパノールの高濃度化に起因する見掛けの反応速度の低下は避けられず、これを分離器のみの運転制御によって

補充する反応塔の着解率の算出法

1. 説明が解説する著者による算出法

本発明の目的は、島津機器の特開昭6-1413号(タクロロプロバール水溶液又はアルカリ水溶液液と其の反応塔留塔)供給位置のタクロロプロバールの転化率及び上部の塔頂部の選択性と其の高収率方法を提供することである。

2. 説明が解説する著者による算出法

本発明者は日本特許公報6-1413号(タクロロプロバールの供給位置の塔頂部の選択性と其の高収率方法)によれば、タクロロプロバールの供給位置の塔頂部の選択性と其の高収率方法で、タクロロプロバール水溶液液を供給する塔頂部にて、タクロロプロバールの転化率を算出し、塔頂部のアルカリ分で一方低濃度を示す処理するときに、塔頂部中のタクロロプロバールの濃度を低下させ、高濃度のタクロロプロバール水溶液液を用いた場合と、見掛けの反応速度の低下を補うタクロロプロバールの高い転化率で上部の塔頂部の高収率を得る方法を提出している。本発明を完成した。

すなはち本発明は、タクロロプロバールの供給位置の塔頂部にて、タクロロプロバールのアルカリ当量をタクロロプロバールのアルカリ当量のアルカリ分を含む塔頂部のアルカリ水溶液又は懸濁液を用いて脱塩化水素反応により上部タクロロプロバールを製造する際に、所定量のタクロロプロバール0.05~0.4モル当量のアルカリ分をタクロロプロバールで混合して一部脱塩化水素させた後、1.16~0.7モル当量のアルカリ分と共に反応蒸留塔に連続的に供給して底部を脱塩化水素させ生成したタクロロプロバールを水蒸気によりストリッピングして塔頂から抜き出すことを特徴とするエピクロロヒドリンの製造方法である。本発明で用いられるタクロロプロバノールは上記のように2,3-ジクロロ-1-プロパノールでもよいし、1,3-ジクロロ-2-プロパノールでもよく、これらの混合物でもよい。

脱塩化水素反応に用いるアルカリ性化合物としてはアルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、酸化物、又は弱酸との塩であり、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酸化カルシウム、酸化バリウム等を水溶液又は懸濁液として使用する。その使用量はジクロロプロパノールの脱塩化水素反応に要する理論量の1.0~1.2倍である。ここに用いるアルカリ水溶液又は懸濁液の濃度は取りやすい、ジクロロプロパノールの溶解度から3~16重量%が適当である。

ジクロロプロパノールは反応蒸留塔に供給する前に、その1モル当量に対して、所定量のアルカリ分のうち0.05~0.3モル当量のアルカリ分を含有するアルカリ水溶液又はアルカリ懸濁液と10~40°Cで処理して一部脱塩化水素させる予備反応を行う。

ジクロロプロパノールとして、前工程から導かれる粗製品を精製することなく、そのまま本発明の方法により脱

塩化水素させることができる。粗製品はしばしば塩化水素を含有しているので、中和のためのアルカリが必要である。この場合は予備反応に際して、上記のアルカリ分と中和に要するアルカリ分との合計量を供給すればよい。このように塩化水素を含有するジクロロプロパノールを用いる場合でも、本発明による予備反応を実施すれば反応蒸留塔の原料フィード口においては、塩化水素濃度を実質的にゼロにすることができる、塔内での中和反応と脱塩化水素反応の非定常化の防止、酸の存在による塔の腐食の防止等に効果がある。

予備反応したジクロロプロパノールは、所定の流量で反応蒸留塔に供給する。予備反応に用いた分の残りのアルカリ分は上記ジクロロプロパノールと塔へのフィード口の直前で混合して1つのフィード口から供給してもよいが、予備反応におけるジクロロプロパノールの転化率を厳密に制御し、混合物の組成を一定にして、反応蒸留塔内の反応を速やかに安定化させて定常状態を保持するためには、塔の同じ段に設けた別のフィード口から供給するのか望ましい。あるいはこのアルカリ分は分離器の凝縮液と混合して供給してもよい。予備反応で生成したエピクロルヒドリンは塔に供給されると、容易に気相に移行し、液相中のジクロロプロパノールの濃度は、予備反応を行わなかったときと比較して低くなるのでその分溶解度に起因する反応速度の見掛けの低下は抑えられる。さらに予備反応によってジクロロプロパノールの転化率を予め上げておくことにより、塔内の滞留時間を短くすることができ、塔の段数を少くすることも可能となる。塔内でのアルカリ濃度もその分低くできることとも相俟って副生物の生成を軽減してエピクロルヒドリンの選択性を高くすることができます。また工業的生産に際しては塔の高さを低くすることができるから、架構その他の付帯設備も含めてプラントコストの低減に効果がある。このような効果を得るために、予備反応に際しては、ジクロロプロパノールとアルカリ分のモル当量比及び温度が重要である。ジクロロプロパノールの1モル当量に対して、アルカリ分が0.05モル当量未満の場合は殆ど改善効果が得られず、予備反応を行わず直ちに塔へ供給して反転化率

応させた場合と同等である。またアルカリ分が0.3モル当量を超える場合はジクロロプロパノールの転化率が高くなると共に副生物の生成量が増えることによりエピクロルヒドリンの選択性が低下してエピクロルヒドリンの損失が無視できなくなり、予備反応の効果が得られず無意味である。予備反応の温度が40°Cを超える場合はやはり生成したエピクロルヒドリンの加水分解による消費及び生成した塩との付加反応による消費が促進され、全反応終了後のエピクロルヒドリンの選択性が低下してしまう。予備反応の温度が10°C未満の場合は反応速度の低下、ジクロロプロパノールのアルカリ水中への溶解度の低下により実用的な時間で予備反応が完結し難く、場合によっては塔へのフィード組成が不安定になる等の弊害が生じ、好ましくない。

本発明方法に使用される予備反応のための装置としては攪拌槽型反応器や管型反応器が挙げられる。後者の場合には反応器の一部を環状にして反応混合物が循環できるようにし、ポンプで液を循環して混合効果を高めることができ。循環路中に静的ミキサーを挿入してさらに混合効果を高めることもできる。また予備反応は連続式で行ってもよいし、回分式で行ってもよい。

本発明方法に使用される反応蒸留塔としては、充填塔、多孔板塔、ダウンカマー付多孔板塔等が挙げられるが、就中ダウンカマーを有する多孔板塔が最適である。例えば塔の最上段に還流液のフィード口、最上段より4~6段下方の段に原料ジクロロプロパノールとアルカリ分のためのフィード口、最下段の下に水蒸気吹込みノズルを設けたものが用いられる。

ジクロロプロパノールの転化率、エピクロルヒドリンの選択性共に90%以上得たいときは、理論段数は、本発明の予備反応を実施しない場合、通常13~17段が必要であるが、本発明方法によれば10~11段で十分である。

【実施例】

以下実施例により本発明のエピクロルヒドリンの製造方法をより具体的に説明する。なお例中組成%はいずれも重量単位であり、

$$= \left[1 - \frac{\text{留出液中のジクロロプロパノールのモル数}}{\text{供給液中のジクロロプロパノールのモル数}} \right] \times 100$$

$$\begin{aligned} \text{選択率} \\ = & \frac{(\text{留出エピクロルヒドリンのモル数}) \times 100}{(\text{供給ジクロロプロパノールのモル数}) \times \text{転化率}} \times 100 \end{aligned}$$

である。

反応装置塔は、上部から液漏れする管と塔底に通じる底部付設の手動止水栓、塔本体の高さ1.5mの段数を有する斜張式（開孔率1.5%）上段と下段との両部より、塔の内径1.0cmの斜張内筒を1.0mとし、上表にて所要段数（算出）をもとに、上段の段数を増減して左記の右欄おり、相対立塔の時間積合を1.0minとする。原料及溶剤アルカリ分の1.0%（±0.1%）を投げた。また最上段の下側に水蒸気吹込みノズルを設けた。塔頂抜出手口は、熱面積0.36m²の垂直式冷凝器と軸流熱面積0.36m²の負荷式冷凝器に接続されていて、分離器の凝縮液は原料塔（上段）同様に、本反応塔の凝縮液は全液槽に入去り、分配されている。分液槽の上層（水性層）は塔底上部（還元塔上部）に配設され、下層（油層）は塔底出液槽に流入する。塔底から上段面倒節計1.0kg/hを、第一段保有部が液が抜出し柱、抽出液槽に入る。分配されると、全液槽出入口及び反応塔上部は真空計（0.1kPa）塔の操作圧力を2.0×10⁻²atmと定めた。

実施例1

予備反応

重り重量及び水酸化アルカリ1.0%を含むする懸濁液用油を、アセチルアセト酸約1.0%（不熟液）、ジクロロ付銀製（質量分率）の攪拌機に注入し、混合液を40.0°Cで60分間予備反応を行った後、直ちに冷却し、40.0°Cを超えない温度で保存した。予備反応率は約3.9%であった。反応終結。

予備反応後の液を、上記攪拌機の底部抜出手から、攪拌しながら2.54kg/l/hで抜出し、上記と同濃度のアルカリ懸濁液4.80kg/l/hと共に、上記反応装置塔に供給した。この反応装置塔は段数2.4段とし、水蒸気吹込みノズルから水蒸気1.7kg/l/hを吹込み、塔頂圧力6.00mmHg、塔頂温度8.6°C、塔底温度9.9°C、分離器温度8.2°Cで8時間運転して塔を安定化させた。分離率は塔頂留出物に対して40.0%であった。塔の安定化後、全液槽の凝縮液から分離された油層をサンプリングし、ガスクロマトグラフ法で分析したところ、2,3-ジクロロロ-1-プロパノールの転化率98.0%、エピクロルヒドリンの選択率98.5%、油層中の2,3-ジクロロロ-1-プロパノールの含有量は3.9%であった。

実施例2

予備反応：

2,3-ジクロロロ-1-プロパノール58.5%、1,3-ジクロロロ-2-プロパノール4.4%、水26.0%、塩化水素10.2%の混合物17.6kgと水酸化カルシウム10.0%を含有する懸濁液31.0kgを用いて実施例1と同様にして60分間予備反応させた。予備反応率は40.0%であった。

実施例2

実施例1と同様にして、上段内筒と極上部（操作部）の高さ1.0mと塔底部の高さ0.5mを除く外筒部の高さ4.5mとし、実施例1と用いた方法と同様に反応装置塔（供給）と小釜装置（供給）と並んで水蒸気吹込みノズルを吹き込む。塔頂圧力6.00mmHg、塔頂温度8.6°C、塔底温度9.9°C、分離器温度8.2°Cで8時間運転して塔を安定化させた。分離器（塔頂留出物）に対して40.0%であった。塔の安定化後、実施例1と同様にして生成物を分析したところ、2,3-ジクロロロ-1-プロパノール及び1,3-ジクロロロ-2-プロパノールの転化率は両者合わせて99.7%、エピクロロヒドリンの選択率98.0%、油層中の2,3-ジクロロロ-1-プロパノール及び1,3-ジクロロロ-2-プロパノールの含有量はそれぞれ1.0%及び0.1%であった。

比較例

実施例1と同様にして、予備反応を行はず（クロロロ-1-プロパノール、水及び水酸化アルカリの混合液）塔頂温度8.2°Cで反応装置塔に直接供給（実施例1と同様）して脱塩化水素装置を行った。結果、クロロロ-1-プロパノールの転化率は96.0%、エピクロロヒドリンの選択率98.5%、油層中の2,3-ジクロロロ-1-プロパノールの含有量は3.9%及び0.1%であった。

以上は実施例、比較例より、予備反応を行つてはより、クロロロ-1-プロパノールの転化率と特にエピクロロヒドリンの選択率が改善される、と明らかである。

発明の効果

本発明の方法により予めクロロロ-1-プロパノールを過少のアルカリ分と低温で予備反応させた後、反応装置塔に供給することにより、不要な副反応を最小限に抑えることができる。その分、塔へ供給すべきアルカリ分を少くすることができて、塔内のアルカリ濃度を全体として低くでき、エピクロロヒドリンの加水分解を軽減できる。これらはいずれもジクロロプロパノールの選択率を高くしつつ、エピクロロヒドリンの選択率を向上させるのに効果がある。本発明法は高濃度のジクロロプロパノールを用いる場合、特に2,3-ジクロロロ-1-プロパノールの見掛けの反応速度の低下が著しいので、その低下を補う方法として有用である。また2,3-ジクロロロ-1-プロパノールと1,3-ジクロロロ-2-プロパノールとの混合物を用いる場合、後者の反応速度の方が大きいので、予備反応を行うことにより後者が先に消費され、塔に供給されるときは前者の含量が相対的に多くなるので、塔内では前者に最適又はそれに近い操作条件を選択することができ、反応制御が容易になる。さらに反応が進んだ分だけ塔の段数を少くすることができ、全量塔内で反応させた場合よりも副生物を低減できるため缶出液中の有機物含量も少くすることができる等工業的に有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 田中 亘
兵庫県神戸市灘区篠原本町5丁目4-24

12 ANSWER TO THE CAPEX - COPYRIGHT 2008 ACTON STN
AN 1990-42210 - CAPEX
DN 116-42210
TI Manufacture of epichlorohydrin
IN Ono, Masanari; Nakada, Tetsuya; Takeda, Shizuo; Yamamoto, Ryosuke; Hata, Akira; Tanaka, Wataru
PA Durio Co., Ltd., Japan
SO Jpn., Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.
CODEN: JRXXA
DT Patent
LA Japanese
FAN,CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 03223267	A	1991002	JP 1990-19803	19900129
	JP 06025196	B	19940406		
PRAI	JP 1990-19803		19900129		
AB In the manufacture of epichlorohydrin (1) by dehydrochlorination of 1 mol CCl ₂ CHClCH ₂ OH (11) and/or (C ₁ CH ₂) ₂ CHOH with an aqueous solution or dispersion of 1-1.2 mol alkali, the yield is increased by pretreating part of the dichloropropanol with 0.05-0.4 mol alkali at 10-40°, continuously feeding the remainder of the dichloropropanol with 0.7-1.15 mol alkali to a reactor-distillation column to complete the reaction, stripping 1 with steam, and removing 1 from the column head. 11 was pretreated with a 5% aqueous dispersion of Ca(OH) ₂ at 40° in a stirred tank for 23% conversion, and the reaction mixture was fed with the aqueous Ca(OH) ₂ dispersion to a 24-plate reactor-distillation column (top 86°, bottom 99°, partial condenser 82°) with introduction of steam to give 98.0% conversion of 11 with 98.5% selectivity to 1, vs. 96.1 and 97.5, resp., without the pretreatment.					

L1 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 2008 THE THOMSON CORP on STN
AN 1991-335124 [46] WPIDS
DNC C1991-144568 [21]
TI Epichlorohydrin production for epoxy* resin raw material - by
de-hydro-chlorinating using e.g. alkali solution of 2,3-di:chloro-1- and/or
1,3-di:chloro-2-propanol and alkali for synthetic rubber
DC A18; A41; E13
IN HATA A; NAKADA T; OSUGA M; TAKEDA S; TANAKA W; YAMAMOTO R
PA (OSAS-C) DAISO CO LTD
CYC 1
PI JP 03223267 A 19911002 (199146)* JA <--
JP 06025196 B2 19940406 (199417) JA 5
ADT JP 03223267 A JP 1990-19803 19900129; JP 06025196 B2 JP
1990-19803 19900129
FDT JP 06025196 B2 Based on JP 03223267 A
PRAI JP 1990-19803 19900129
IC ICM C07D301-26
IPCR C07D0301-00 [I,C]; C07D0301-26 [I,A]; C07D0303-00 [I,C]; C07D0303-08 [I,A]
AB JP 03223267 A UPAB: 20050502
Epichlorohydrin is produced by dehydrochlorination reaction, using aqueous
alkali solution or alkali suspension containing 2,3-dichloro-1- and/or
1,3-dichloro-2- propanol of 1 mol. equivalent and alkali of 1-1.2 equivalent
Alkali of 0.05-0.4 mol. equivalent is mixed previously with dichloropropanol
for partial dehydrochlorination. Mixture and alkali of 1.15-0.7 mol. equivalent
are supplied continuously in reaction distilling column to apply
dehydrochlorination to residue. Stripping is applied to grown
epichlorohydrin, using water vapour. Epichlorohydrin is removed from
column.
USE/ADVANTAGE - Produces epichlorohydrin used in epoxy resin or
synthetic rubber raw materials, stabiliser for chlorinated rubber,
intermediate or starting substance for glycidyl ethers, glycidyl esters,
glycerine or its derivative, or amine additive. Minimises side reaction.
Result reduces alkali supplied to column, reducing alkali concentration in
column. Result increases conversion ratio of dichloropropanol and improves
selectivity of epichlorohydrin. @5pp Dwg.No.0/0)
MC CPI: A01-E07; A08-A01A; E07-A03A

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-223267

(43)Date of publication of application : 02.10.1991

(51)Int.Cl.

C07D303/08
C07D301/26

(21)Application number : 02-019803

(71)Applicant : DAISO CO LTD

(22)Date of filing : 29.01.1990

(72)Inventor : OSUGA MASANARI
NAKADA TETSUYA
TAKEDA SHIZUO
YAMAMOTO RYOICHI
HATA AKIRA
TANAKA WATARU

(54) PREPARATION OF EPICHLOROHYDRIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare epichlorohydrin in high conversion and yield by preliminarily reacting dichloropropanol with an alkali, feeding the preliminary reaction product into a reaction distillation tower and subsequently subjecting the product to the remaining dehydrochlorination reaction in the tower.

CONSTITUTION: 2,3-Dichloro-1-propanol and/or 1,3-dichloro-2-propanol is preliminarily treated with an aqueous solution or suspension containing 0.05-0.4 molar equivalent of an alkali (e.g. CaOH) at 10-40°C. The preliminarily treated product is continuously fed into a reaction distillation tower together with 1.15-0.7 mol equivalent of an alkali for the remaining dehydrochlorination reaction to provide the objective compound. The epichlorohydrin is useful as a raw material for epoxy resins or synthetic rubbers, as a stabilizer for chlorinated rubbers, or as an intermediate or starting substance for glycidyl ethers, amine adducts or others.